

ALGEBRAISCHE DARSTELLUNG DER THERMODYNAMISCHEN MISCHUNGSFUNKTIONEN UND IHRE UMRECHNUNG.

TEIL II. DAS MODULARE KONVERSIONSVRFahren*

Josef TOMISKA

Institut fuer Physikalische Chemie der Universitaet Wien, A-1090 Wien, Waehringerstrasse 42 (AUSTRIA)

SUMMARY

A simple modular concept procedure is presented for the algebraic conversion among arbitrary polynomial approximations of the molar binary excess functions. The proposed "Modular Concept Conversion" shows essential features: (i) The modular concept diminishes considerably the number of the necessary conversion formulas, and (ii) The conversions are independent of the actual values of the considered molar binary excess functions.

1 EINLEITUNG

Die molaren Mischungsfunktionen z^M ($z =$ Enthalpie (Wärmeinhalt) H , Entropie S , Gibbs'sche Energie G ; $z =$ integrale Größe Z , partielle Größe Z_j) von binären Systemen werden in der Literatur auf verschiedenste Weise approximiert (vgl. refs. 1-3). Dies erschwert die Verwendung von Literaturwerten oft beträchtlich, daher ist ein möglichst einfaches algebraisches Verfahren für die Umrechnung der verschiedenen Anpassungen der molaren binären Mischungsfunktionen z^M erstrebenswert. Da die idealen Mischungsanteile z^{id} berechenbar sind, reduziert sich das Problem auf die Erstellung eines Konversionsalgorithmus für die molaren Zusatzfunktionen $z^E = (z^M - z^{id})$.

2 UMRECHNUNG ZWISCHEN BELIEBIGEN APPROXIMATIONSGLICHUNGEN

Der Übergang von einer gegebenen Approximation der molaren Zusatzgröße z^E ,

$$z^E = a(A_1, A_2, \dots, A_L; x), \quad (1a)$$

(A_1 Parameter, L Zahl der Parameter A_1 , x Molenbruch der Komponente 2), zu einer anderen Darstellung derselben oder einer neuen molaren Zusatzfunktion z^{oE} des betrachteten Mischungssystems

$$z^{oE} = b(B_1, B_2, \dots, B_N; x), \quad (1b)$$

*Partly presented at "8. Ulmer Kalorimetrietage", Ulm, B.R.D., March 13-14, 1989.

(B_n neue Anpassungsparameter, N Zahl der Parameter B_n) kann mathematisch als "Transformation" angesehen werden und geschieht demnach durch Anwendung eines geeigneten "Operators Ω " (ref. 4):

$$b(B_n; x) = \Omega a(A_1; x). \quad (2)$$

Die Operatorgleichung (2) stellt ein System von L Gleichungen für die N unbekannt Parameter B_n dar. Eine notwendige Bedingung für die Bestimmung der B_n -Werte aus den A_1 -Parametern ist, daß die Zahl der Anpassungsparameter in beiden Approximationen übereinstimmt ($N = L$). Der Typus des Gleichungssystems (2) wird durch den mathematischen Charakter der Approximationsformeln (1) bestimmt. Bei Approximationen der z^E -Funktionen mittels beliebiger (nicht ganzer rationaler) Funktionen kann daher im allgemeinen nicht erwartet werden, daß die entsprechenden Gln. (2) exakt lösbar sind. Dementsprechend bleibt in solchen Fällen die Operatorgleichung (2) ein eher formaler Zusammenhang, der nur für den jeweiligen konkreten Fall numerisch gelöst werden kann.

Als günstig erweist sich dabei, die systemabhängigen Konversionen mit Hilfe der Ausgleichsrechnung durchzuführen (ref. 5): Dabei werden zunächst aus der vorliegenden Darstellung der interessierenden molaren Zusatzgröße z^E eine Reihe von Kurvenpunkten explizit bestimmt (etwa 50 - 200). Diese Kurvenpunkte werden dann als "Meßpunkte" betrachtet und mit Hilfe der gewünschten neuen Anpassungsformel algebraisch ausgeglichen. Bei Kenntnis der tatsächlichen Meßpunkte empfiehlt sich jedoch ein direkter Ausgleich dieser Punkte unter Zugrundelegung der gewählten Anpassungsformel. Für Details über die Durchführung der Ausgleichsrechnung für experimentell bestimmte Werte von molaren Zusatzfunktionen z^E sei auf ref. 6 verwiesen.

3 KONVERSION ZWISCHEN POLYNOMDARSTELLUNGEN DER MOLAREN ZUSATZFUNKTIONEN z^E

3.1 Die Konversionsgleichungen

Wegen der Äquivalenz aller Polynome (ganzen rationalen Funktionen) vom gleichen Grad in x läßt sich jede endliche Polynomreihe durch geschickte Anwendung des kommutativen und des assoziativen Gesetzes der Addition reeller Zahlen in jedes beliebige Polynom vom selben Grad in x überführen (refs. 1,6). Daher kann auch jede beliebige Approximation einer molaren Zusatzgröße z^E durch die Polynome $v^1(x)$,

$$z^E = \sum_{l=1}^N A_l v^l(x), \quad (3a)$$

(A_l Anpassungsparameter, N Zahl der Anpassungsparameter), in eine Darstellung

mit Hilfe von beliebigen anderen Polynomen $w^n(x)$,

$$z^E = \sum_{n=1}^N B_n w^n(x), \quad (3b)$$

(B_n neue Anpassungsparameter) umgerechnet werden. Die N neuen Parameterwerte B_n lassen sich dabei aus den N A_1 -Werten über Gl. (4),

$$B_n = \sum_{l=1}^N A_l u_{nl}^1, \quad (n=1,2,\dots,N) \quad (4)$$

(u_{nl}^1 Konversionskoeffizienten) direkt berechnen. Voraussetzung ist jedoch die explizite Kenntnis der Koeffizienten $u(l,n)$. Die Ermittlung der Parameter A_1 aus gegebenen B_n -Parameter geschieht unter Verwendung derselben Koeffizienten $u(l,n)$ durch Auflösung des Gleichungssystems (4) nach den A_1 . In diesem Fall ersetzt man einfach die Gln. (4) durch das Gleichungssystem (5a),

$$A_N = B_N / u_{NN}^N, \quad (5a)$$

$$A_l = (B_l - \sum_{j=l+1}^N A_j u_{lj}^j) / u_{ll}^l, \quad l=1,2,\dots,N-1,$$

bzw., im Falle von homogenen Polynomen durch die Gln. (5b),

$$A_1 = B_1 / u_{11}^1, \quad (5b)$$

$$A_l = (B_l - \sum_{j=1}^{l-1} A_j u_{lj}^j) / u_{ll}^l, \quad l=2,3,\dots,N-1.$$

Aus den Gln. (4) und (5) erkennt man, daß die Konversionskoeffizienten $u(l,n)$ nur vom Typus der verwendeten Polynomreihen (also vom Aufbau der $w^n(x)$ und der $v^l(x)$) und von den Indizes der umzurechnenden Parameter B_n und A_1 abhängen, nicht jedoch von der expliziten Form der approximierten z^E -Funktion.

Die für zwei konkrete Polynomreihen $w^n(x)$ und $v^l(x)$ (mit den Parametern B_n bzw. A_1 ; $n,l=1,2,\dots,N$) bestimmten Zahlenwerte der Koeffizienten $u(l,n)$ gelten daher für die Berechnung aller B_n -Parameter der molaren Zusatzgrößen z^E beliebiger binärer Mischungen aus den entsprechenden A_1 -Parameter und umgekehrt.

Die Schreibweise der entsprechenden Formeln in dieser Arbeit läßt verschiedene Interpretationen zu: Bei Beibehaltung der Summensymbole sind die Formeln gewohnte algebraische Ausdrücke. Wird jedoch eine Formulierung mit Hilfe der Vektor- und Tensorrechnung vorgezogen, dann brauchen nur die Summensymbole

weggelassen und in den Ausdrücken für die Polynomreihen die x-abhängigen Terme zu Polynomen mit entsprechenden oberen Indizes zusammengefaßt werden. (vgl. ref. 1). Die Formeln stellen dann die entsprechenden Tensorgleichungen in Komponentenschreibweise dar (refs. 7,8), für die die Einstein'sche Summenkonvention gilt (Summation über gleiche obere und untere Indizes).

3.2 Das modulare Konzept

Direkte Umrechnungen zwischen beliebigen Polynomdarstellungen der molaren Zusatzfunktionen z^E können jedoch erhebliche Schwierigkeiten bereiten, da es oft äußerst mühsam wäre, die expliziten Werte der entsprechenden Konversionskoeffizienten $u(l,n)$ zu bestimmen. Überdies würden die vielen dazu notwendigen Konversionsgleichungen (4) und (5) eine praktische Handhabung beträchtlich erschweren und bei jeder Hinzunahme einer zusätzlichen Approximation wäre die Erarbeitung einer Fülle von neuen Konversionsformeln erforderlich (ref. 2).

Wesentlich günstiger erweist sich daher die Verwendung der in Bild 1 und in Bild 2 dargestellten Umrechnungsalgorithmen, bei denen die T.A.P.-Reihe und/oder Potenzreihen als Zwischenstationen der Konversionen zwischen den verschiedenen Polynomdarstellungen der z^E -Funktionen verwendet werden. Dazu sind nur jene Umrechnungskoeffizienten $u(l,n)$ erforderlich, mit deren Hilfe beliebige Polynomreihen in die T.A.P.-Reihe, bzw. in die entsprechende Potenzreihe gleichen Grades in x umgewandelt werden (und umgekehrt). Diese letzteren Koeffizienten $u(l,n)$ können unter Verwendung des binomischen Lehrsatzes nach der Methode des Koeffizientenvergleichs bestimmt werden (refs. 5,6,9).

Dieses modulare Konzept verringert die Zahl der benötigten Umrechnungsformeln beträchtlich und ermöglicht zudem eine einfache, standardisierte Bestimmung der gewünschten Parameterwerte aus beliebigen Literaturdaten.

3.3 Beispiele für die Bestimmung von Konversionskoeffizienten u_n^1

(1) Der Zusammenhang zwischen den T.A.P.-Reihendarstellungen der molaren Zusatzfunktionen z^E (ref. 9),

$$z^E = (1-x) \sum_{n=1}^N C_n x^n, \quad (6a)$$

$$\delta z^E / \delta x = \sum_{n=1}^N C_n x^{n-1} [n-x(1+n)], \quad (6b)$$

$$z_2^E = (1-x)^2 \sum_{n=1}^N C_n n x^{n-1}, \quad (6c)$$

$$Z_1^E = \sum_{n=1}^N C_n x^n (1-n + nx) \quad (6d)$$

und den Approximationen mit gewöhnlichen Potenzreihen (Power series) ist so einfach, daß auf die Erstellung eigener $u(1,n)$ -Koeffizienten verzichtet werden kann. Die entsprechenden Parameter C_n und s_1^i können leicht mit Hilfe der in Tabelle 1 angegebenen Rekursionsformeln konvertiert werden. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, haben die Potenzreihendarstellungen der molaren partiellen Zusatzgrößen Z_j^E nicht nur individuelle Anpassungsparameter s_1^i sondern auch eine andere untere Summationsgrenze als jene für die molaren Zusatzfunktionen Z^E ($l^0=2$ statt $l^0=1$). Entsprechendes gilt auch für die Potenzreihendarstellung der Ableitung von Z^E nach dem Molenbruch x , nur daß in diesem Falle natürlich auch noch die obere Summationsgrenze verändert ist (N statt $N+1$).

(2) Gilt für die Redlich-Kister Approximationen der molaren Zusatzfunktionen Z^E Gl.(7):

$$Z^E = (1-x)x \sum_{l=1}^N A_l (2x-1)^{l-1}, \quad (7)$$

dann werden die Konversionskoeffizienten $u(1,n)$ der Gln. (4) bzw. (5) für die Umrechnung der Koeffizienten A_l in die T.A.P.-Parameter C_n nach der Bestimmungsgleichung (8a) berechnet (ref.5):

TABELLE 1 /TABLE 1

Conversion between the T.A.P.-Series representation (Common parameters C_n), and the individual Power Series representations (Individual parameters s_1^i).

C_n from s_1^i	Function	Power Series	s_1^i from C_n
$C_{n+1} + s_{n+1}^1$	Z^E	$\sum_{l=1}^{N+1} s_{n+1}^1 x^l$	$C_{l-1} - C_l$
$2(n+1)C_{n+1}/n$ $-(n+2)C_{n+2}/n + s_{n+1}^2$	Z_2^E	$\sum_{l=2}^{N+1} s_{n+1}^2 x^l$	$(1-1)C_{l-1} - 2lC_l$ $+ (1+1)C_{l+1}$
$C_{n+1} + s_{n+1}^3/n$	Z_1^E	$\sum_{l=2}^{N+1} s_{n+1}^3 x^l$	$(1-1)[C_{l-1} - C_l]$
$C_{n+1} - s_{n+1}^4/n+1$	$\delta Z^E/\delta x$	$\sum_{l=0}^N s_{n+1}^4 x^l$	$(1-1)[C_{l-1} - C_l]$

$$u_n^1 = 2^{n-1} (-1)^{1-n} \binom{1-1}{n-1}. \quad (8a)$$

Numerische Werte zur Konversion der ersten fünf Parameter sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Eine Berechnung der Koeffizienten $u(1,n)$ für eine direkte Umrechnung der Redlich-Kister Koeffizienten A_1 in die Potenzreihen-Parameter s_n^1 geschähe mit Hilfe der etwas aufwendigeren Gl. (8b) (ref. 10):

$$u_n^1 = 2^{n-2} (-1)^{1-n} \left\{ \binom{1-1}{n-1} + \binom{1}{n-1} \right\}. \quad (8b)$$

(3) Im Falle der (N+1)-Index Version des α -Formalismus nach Kortüm (vgl. ref. 2) gilt für die Anpassung der molaren binären Zusatzfunktion Z^E ,

$$Z^E = (1-x) \sum_{1=1}^N A_1 x^1 (1-x)^{N-1}. \quad (9)$$

TABELLE 2 /TABLE 2

Numerical values of the coefficients u_n^1 (Eq. (8a)) of Eqs. (4) and (5a) for the conversion between the T.A.P.-series representation (Parameter C_n), and the corresponding Redlich-Kister expansions (parameters A_1).

1	n = 1	2	3	4	5
1	1				
2	-1	2			
3	1	-4	4		
4	-1	6	-12	8	
5	1	-8	24	-32	16

TABELLE 3 /TABLE 3

Numerical values of the coefficients u_n^1 of Eqs. (4) and (5b) for the conversion between the T.A.P.-series representation (Parameter C_n), and the corresponding α -Formalism (parameters A_1).

indices	1	n = 1	2	3	4
3	1	1	-1		
	2		1		
4	1	1	-2	1	
	2		1	-1	
	3			1	
5	1	1	-3	3	-1
	2		1	-2	1
	3			1	-1
	4				1

Für die Umrechnung der Parameter A_1 des α -Formalismus in die T.A.P.-Parameter C_n erscheint es günstiger, die numerischen Werte der Koeffizienten $u(1,n)$ durch direktes Ausrechnen zu bestimmen, da eine allgemeine Gleichung zu unübersichtlich wäre. Durch explizites Anschreiben beider Formeln wird die Parameterzuordnung evident. In Tabelle 3 sind die $u(1,n)$ -Werte für die Konversion der 3- bis 5-Indexversionen in die T.A.P.-Approximation zusammengefaßt.

(4) Die 2-parametrische Margulesgleichung (vgl. ref. 1) ist identisch gleich der 3-Indexversion des α -Formalismus nach Kortüm, daher gelten auch die entsprechenden $u(1,n)$ -Koeffizienten.

(5) Die Umrechnungskoeffizienten $u(1,n)$ für die Konversion von z^E -Darstellungen mittels Legendre Polynomen,

$$z^E = \sum_{l=1^{\circ}}^L A_1^l P_l(2x-1), \quad (10)$$

(1° Startwert der Summation, abhängig vom z^E -Typus) in die Potenzreihendarstellungen (Tabelle 1), geschieht mit Hilfe von Formel (11) (ref. 11):

$$u_{1n}^1 = 2^{n-1} \sum_{k=n}^1 (-1)^{(1+k-2n)/2} (1+k)! / [n!(k-n)!((1+k)/2)!((1-k)/2)!], \quad (11)$$

TABELLE 4 /TABLE 4

Numerical values of the coefficients u_{1n}^1 (Eq. (11)) of Eqs. (4) and (5a) for the conversion between the power series representation (Parameter s_{1n}^1), and the corresponding Legendre polynomial expansion (parameters A_1^1).

l	n = 0	1	2	3	4	5
0	1					
1	-1	2				
2	1	-6	6			
3	-1	12	-30	20		
4	1	-20	90	-140	70	
5	-1	30	-210	560	-630	252

TABELLE 5 /TABLE 5

Numerical values of the coefficients u_{1n}^1 of Eqs. (4) and (5a) for the conversion between the power series representation (Parameter s_{1n}^1), and the corresponding Chebyshev polynomial expansion (parameters A_1^1).

l	n = 0	1	2	3	4	5
0	1					
1	-1	2				
2	1	-8	8			
3	-1	18	-48	32		
4	1	-32	160	-256	128	
5	-1	50	-400	1120	-1280	512

wobei nur solche Terme einen Beitrag leisten, für die $(l+k) = 2m$ ($m=1,2,\dots$) gilt. Die numerischen Werte der ersten Koeffizienten $u(l,n)$ sind in Tabelle 4 gegeben. Für weitere Zahlenwerte sei auf ref. 11 verwiesen.

(6) Zahlenwerte der Koeffizienten $u(l,n)$ für die Umrechnung zwischen den z^E -Anpassungen mittels Tschebyscheff'scher Polynomreihen,

$$z^E = \sum_{l=1^0}^L A_l^i T_l(2x-1), \quad (12)$$

und der Potenzreihendarstellung sind in Tabelle 5 angegeben. Bezüglich des expliziten Aussehens der entsprechenden Bestimmungsgleichung und weiteren numerischen $u(l,n)$ -Werten sei auf die Originalarbeit verwiesen (ref. 10).

4 DIE SYSTEMUNABHÄNGIGEN KONVERSIONSTAFELN

4.1 Konversionstafel für Polynomdarstellungen derselben molaren binären Zusatzgröße z^E bzw. $\delta z^E/\delta x$

Bild 1 zeigt, wie einfach mit Hilfe des modularen Konversionskonzepts zwischen beliebigen Polynomapproximationen ein- und derselben molaren Zusatzgröße z^E oder ihrer Ableitung nach dem Molenbruch x umgerechnet werden kann:

Fall 1: Die Umrechnung zwischen sämtlichen Polynomreihen, welche die Gibbs-Duhem'sche Gleichung (13),

$$\sum_{j=1}^K x_j dz_j^E = 0, \quad (13)$$

(x_j Molenbruch der Komponente j ; K Zahl der Komponenten in der Mischung) und die thermodynamischen Randbedingungen,

$$z_j^E(x_j=1) := 0, \quad (j=1,2,\dots,K) \quad (14)$$

automatisch erfüllen, erfolgt mit Hilfe der Gln. (4) und (5) direkt über die entsprechenden T.A.P.-Approximationen.

Eine a priori Erfüllung von Gl.(13) und Gl.(14) ist gegeben, falls (i) für die molaren Zusatzfunktionen z^E binärer Systeme jeder Term der Approximationsfunktion den Faktor $(1-x)x$ enthält ($x := x_2$). Beispiele dazu sind die T.A.P.-Reihe, die Redlich-Kister Reihe, der α -Formalismus nach Kortüm und die 2-Parameter Margules-Gleichung.

Entsprechendes gilt (ii) für die molaren partiellen Zusatzfunktionen z_1^E und z_2^E binärer Systeme, falls jeder Term der Approximationsfunktion im Falle von z_1^E den Faktor x^2 , bzw. im Falle von z_2^E den Faktor $(1-x)^2$ enthält. Die

entsprechenden Ausdrücke der unter (i) genannten Approximationspolynome erfüllen diese Bedingungen automatisch.

Fall 2: Die Konversionen zwischen allen anderen Polynomreihen erfolgt mittels der Gln. (4) und (5) direkt über die entsprechenden Potenzreihendarstellungen (Tabelle 1). Beispiele solcher Polynome sind die Legendre'schen, die Tschebyscheff'schen, die Laquerre'schen, ... (vgl. ref. 1).

Fall 3: Zwischen einer Polynomreihe B, die die Gln. (13) und (14) a priori erfüllt und einer anderen Polynomreihe A, die den Gln. (13) und (14) nicht automatisch genügt, erfolgt die Umrechnung in 3 Schritten: (i) Konversion der Parameter A_j in die entsprechenden Potenzreihendarstellung (Tabelle 1) mit Hilfe der Gl. (4), (ii) Berechnung der T.A.P.-Parameter C_n aus den Potenzreihen-Parametern s_1^i mittels der entsprechenden Rekursionsformel aus Tabelle 1 und (iii) Bestimmung der Parameter B_k aus den T.A.P.-Parametern C_n mittels Gl. (5). Die Umkehrung, also die Berechnung der A_j aus den B_k , erfolgt entsprechend unter Vertauschung der Gln. (4) und (5).

Als Demonstrationsbeispiel diene die Konversion zwischen verschiedenen Polynomapproximationen der molaren Mischungswärme H^E flüssiger Fe-Ni-Legierungen: Die Ergebnisse massenspektrometrischer Untersuchungen wurden ursprünglich durch eine 3 parametrische Redlich-Kister-Approximation ($A_1 = RK_1, RK_2$ und RK_3) mit den Parameterwerten:

$$RK_1 = -17769, RK_2 = -8942, RK_3 = -1460, \quad (D-1)$$

wiedergegeben (ref. 12). Wie schon erwähnt, erfüllen Redlich-Kister-Ansätze die Gln. (1) und (2) automatisch, daher bildet die T.A.P.-Reihe das Konversionszentrum (Fall 1 der Beschreibung von Bild 1). Die Konversionsgleichung für die Bestimmung der T.A.P.-Parameter C_n aus den den Parametern RK_1, RK_2 und RK_3 wird durch Einsetzen der $u(1,n)$ -Werte aus Tabelle 2 in Gl. (4) erhalten:

$$\begin{aligned} C_1 &= -10287 = RK_1 (+1) + RK_2 (-1) + RK_3 (+1) \\ C_2 &= -12044 = \quad \quad \quad RK_2 (+2) + RK_3 (-4) \\ C_3 &= -5840 = \quad \quad \quad \quad \quad \quad RK_3 (+4) \end{aligned} \quad (D-2)$$

Die Umkehrung (Berechnung der RK-Parameter aus den T.A.P.-Parametern) erfolgt genauso einfach, nur müssen dabei die entsprechenden $u(1,n)$ -Werte aus Tabelle 2 in Gl. (5a) eingesetzt werden. Diese Bestimmungsgleichung lautet daher:

$$\begin{aligned} RK_3 &= -1460 = C_3 / 4 \\ RK_2 &= -8942 = [C_2 - RK_3 (-4)] / 2 \\ RK_1 &= -17769 = [C_1 - RK_3 (+1) - RK_2 (-1)] / 1. \end{aligned} \quad (D-3)$$

Die Konversion der Redlich-Kister-Approximation der z^E -Werte in die Approximation durch Legendre'sche Polynome ist ein Beispiel für Fall 3: Der erste Schritt erfolgt nach Gl. (D-2), im zweiten Schritt erfolgt die Berechnung der Potenzreihen-Parameter s^1_n aus den C_n -Werten gemäß der passenden Rekursionsformel aus Tabelle 1 über Gl. (D-4),

$$\begin{aligned}
 s^1_0 &= +10287 = 0 - C_1 \\
 s^1_1 &= 1757 = C_1 - C_2 \\
 s^1_2 &= -6204 = C_2 - C_3 \\
 s^1_3 &= -5840 = C_3 - 0.
 \end{aligned}
 \tag{D-4}$$

Wie aus Bild 1 ersichtlich, ergeben sich im dritten Schritt die Parameter L^1_j der Legendere Polynomdarstellung aus den s^1_n -Parametern nach Einsetzen der $u(1,n)$ -Werte aus Tabelle 4 in Gl. (5a):

$$\begin{aligned}
 L^1_3 &= -298 = s^1_3/20 \\
 L^1_2 &= -2524 = [s^1_2 + 30 L^1_3]/6 \\
 L^1_1 &= -4905 = [s^1_1 - 12 L^1_3 + 6 L^1_2]/2 \\
 L^1_0 &= 7608 = s^1_0 + 1 L^1_3 - 1 L^1_2 + 1 L^1_1.
 \end{aligned}
 \tag{D-5}$$

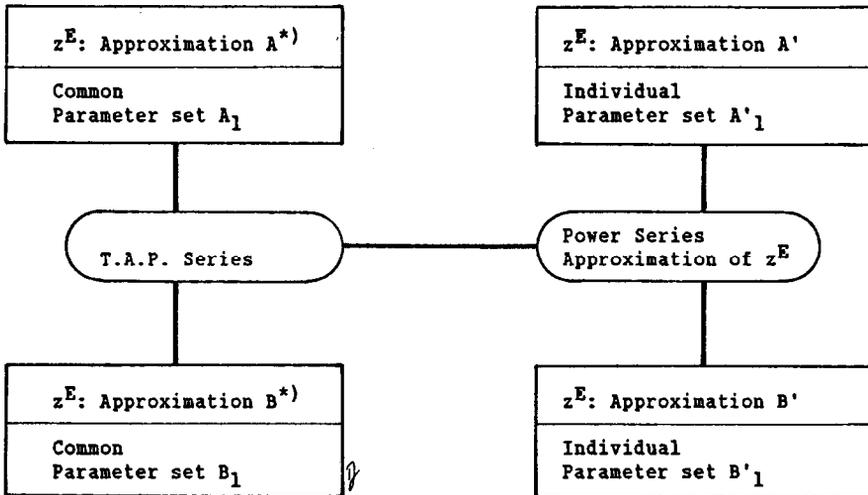


Bild 1 /Fig. 1. Flow chart of the "Modular Concept Conversion" among the polynomial approximations of the same molar excess function z^E or its derivatives. Following of any path is permitted. $z = H, S, G$; $z = Z, Z_1, \dots$. "*" marks polynomial representations which fulfill Eqs. (13) and (14) automatically.

4.2 Konversionstafel für Polynomdarstellungen beliebiger molarer binärer Zusatzgrößen z^E ($\delta z^E/\delta x$) und z^{oE} ($\delta z^{oE}/\delta x$)

Die allgemeine Konversionstafel ist in Bild 2 angegeben. Man erkennt, daß bei Anwendung des modularen Konzepts auch Umrechnungen zwischen beliebigen Polynomapproximationen von beliebigen molaren binären Zusatzfunktionen z^E und z^{oE} und/oder ihren Ableitungen nach dem Molenbruch x durchgeführt werden können. Bei Gleichsetzung der molaren binären Zusatzgrößen z^E und z^{oE} geht das allgemeine Konversionsschema (Bild 2) in die Konversionstafel von Bild 1 über.

In Fortführung der Umrechnungsbeispiele zu Bild 1 (in Punkt 4.1) soll mit Hilfe der allgemeinen Konversionstafel (Bild 2) aus der Redlich-Kister-Approximation der molaren Mischungswärmen H^E flüssiger Fe-Ni-Legierungen (ref. 18), Gl. (D-1), die Legendre'sche Polynom-Approximation der Ableitung von H^E nach dem Molenbruch x , $\delta H^E/\delta x$, ermittelt werden. Wie Bild 2 zeigt, erfolgt der erste Schritt wieder nach Gl. (D-2). Aus diesen C_n -Werten müssen im zweiten Schritt aber jetzt die Potenzreihen-Parameter s^A_1 mit Hilfe der entsprechenden Rekursionsformel aus Tabelle 1 bestimmt werden:

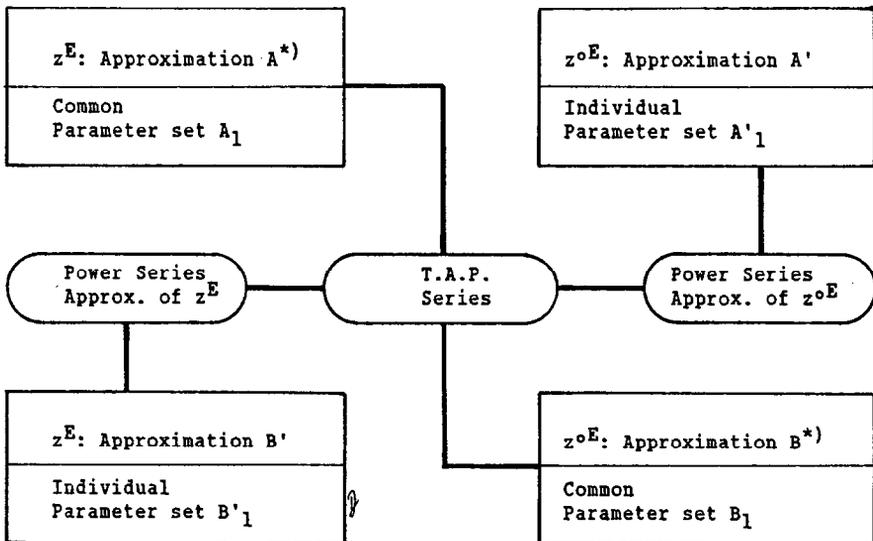


Bild 2 /Fig. 2. Flow chart of the general "Modular Concept Conversion" among the polynomial approximations of arbitrary molar excess functions z^E and z^{oE} , and/or their derivatives. Following of any path is permitted. z , $z^o = H, S, G$; z , $z^o = Z, Z_1, \dots$. "*" marks polynomial representations which fulfill Eqs. (13) and (14) automatically.

$$\begin{aligned}
 s^4_0 &= +10287 = 0 - C_1 \\
 s^4_1 &= -3514 = C_1 - C_2 \\
 s^4_2 &= 18612 = C_2 - C_3 \\
 s^4_3 &= 23360 = C_3 - 0.
 \end{aligned}
 \tag{D-6}$$

Im dritten Schritt werden gemäß Bild 2 die Parameter L^4_j nunmehr der Legendere Polynomdarstellung von $\delta H^E/\delta x$ aus den s^4_1 -Parametern nach Einsetzen der Zahlenwerte für die Koeffizienten $u(1,n)$ aus Tabelle 4 in Gl. (5a) erhalten:

$$\begin{aligned}
 L^4_3 &= 1168 = s^4_3/20 \\
 L^4_2 &= 8942 = [s^4_2 + 30 L^4_3]/6 \\
 L^4_1 &= 18061 = [s^4_1 - 12 L^4_3 + 6 L^4_2]/2 \\
 L^4_0 &= 0 = s^4_0 + 1 L^4_3 - 1 L^4_2 + 1 L^4_1.
 \end{aligned}
 \tag{D-7}$$

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

REFERENCES

- 1 J.Tomiska, Algebraische Darstellung der thermodynamischen Mischungsfunktionen und ihre Umrechnung. Teil I. Die Approximationsgleichungen, *Thermochimica Acta*, zur Veröff. eingereicht.
- 2 J.Tomiska, Discussion of approximation formulas for thermodynamic excess functions with special regard to best fit of mass spectrometric data of metal alloys, *CALPHAD* 4, (1980) 63-81.
- 3 E.Halà, J.Pick, V.Fried und O.Vilím, *Vapor-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press, London, 1958.
- 4 I.N.Bronstein, und K.A.Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Nauka, Moskau & BSB B.G. Teubner, Leipzig, (1979).
- 5 J.Tomiska, A simple procedure for the algebraic conversion among the various representations of the thermodynamic excess functions of binary systems, *CALPHAD* 10, (1986) 235-248.
- 6 J.Tomiska, On the algebraic fitting of experimental thermodynamic data with special regard to employing of orthonormal polynomials, *CALPHAD* 9, (1985) 15-28.
- 7 H.Meschkowsky, *Mathematisches Begriffswörterbuch*, Bibliographisches Institut Mannheim, 1966
- 8 H.Teichmann, *Physikalische Anwendungen der Vektor- und Tensorrechnung*, Bibliographisches Institut Mannheim, 1964
- 9 J.Tomiska, On the modern algebraic representation of general thermodynamic excess properties, *CALPHAD*, 10, (1986) 91-100.
- 10 J.Tomiska, Mathematical conversions of the thermodynamic excess functions represented by the Redlich-Kister expansion, and by the Chebychev polynomial series to power series representations and vice-versa, *CALPHAD* 8, (1984) 283-294.
- 11 J.Tomiska, Zur Konversion der Anpassungen thermodynamischer Funktionen mittels einer Reihe Legendre'scher Polynome und der Potenzreihe, *CALPHAD* 5 (1981) 93-102;
- 12 J.Tomiska, Ein umgebautes Massenspektrometer in Kombination mit einer Knudsenzelle für thermodynamische Untersuchungen bei hohen Temperaturen. Das System Eisen(1) - Nickel(1), *Z. Metallkunde* 76, (1985) 532-537.